

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-057476

(43)Date of publication of application : 02.03.1999

(51)Int.Cl.

B01J 23/88
B01J 27/192
C07C 27/14
C07C 45/35
C07C 45/39
C07C 47/21
C07C 57/05
// C07B 61/00

(21)Application number : 09-228307

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 25.08.1997

(72)Inventor : SHIOTANI TORU
IKEDA TADANOBU
FUKUDA ZENPEI
KONDO MASAhide
KURODA TORU

(54) PREPARATION OF CATALYST FOR SYNTHESIZING UNSATURATED ALDEHYDE AND UNSATURATED CARBOXYLIC ACID**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve catalytic performance obtd. by a method wherein an aqueous slurry contg. catalytic ingredients is dried and then, it is calcined and a wet-shaped body obtd. by wet shaping of the calcined product obtd. is dried by using both microwave and hot air.

SOLUTION: An aqueous slurry contg. catalytic ingredients is prepd. by a method such as precipitation method and oxide mixing method. As the raw material of the catalytic ingredient, oxides, sulfates, nitrates, etc., of each catalytic element can be used by combining them. The aqueous slurry contg. the catalytic ingredients is dried by using a spray dryer, etc. The mean particle diameter of spherical particles obtd. is pref. 35-90 μm . The dried powder obtd. is calcined. Calcining is performed in a temp. range of 200-600°C and calcining hr is appropriately selected in accordance with the aimed catalyst. Successively, the calcined product obtd. is incorporated with water and the mixture is shaped into an arbitrary shape such as spherical and ring-like shapes by using an extrusion molding machine, etc. The wet-shaped product obtd. is dried by using both microwave and hot air. Temp. of the hot air is pref. 60-150°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J.P.)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-57476

(43) 公開日 平成11年(1999)3月2日

(51) IntCl ⁵	識別記号	F I	
B 0 1 J 23/88		B 0 1 J 23/88	X
27/192		27/192	X
C 0 7 C 27/14		C 0 7 C 27/14	Z
45/35		45/35	A
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-228307	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22) 出願日	平成9年(1997)8月25日	(72) 発明者	塩谷 徹 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央技術研究所内
		(72) 発明者	池田 忠信 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央技術研究所内
		(72) 発明者	福田 全平 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央技術研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコールおよびメチル第三級ブチルエーテルを分子状酸素を用いて気相接触酸化し、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を有利に合成できる触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくともモリブデン、ヒスマスおよび鉄を含む触媒の製造において、触媒成分を含む水性スラリーを乾燥し、次いで焼成し、得られた焼成物を湿式賦形した湿式賦形体をマイクロ波および熱風を併用して乾燥する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコールおよびメチル第三級ブチルエーテルを分子状酸素を用いて気相接触酸化し、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる触媒の製造方法において、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む触媒の製造において、触媒成分を含む水性スラリーを乾燥し、次いで焼成し、得られた焼成物を湿式賦形した湿式賦形体をマイクロ波および熱風を併用して乾燥することを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法により製造される触媒。

【請求項3】 請求項2記載の触媒を用いることを特徴とする、プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコールおよびメチル第三級ブチルエーテルを分子状酸素を用いて気相接触酸化し、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコール（以後TBAと略す）またはメチル第三級ブチルエーテル（以後MTBEと略す）を分子状酸素を用いて気相接触酸化し、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際に使用する触媒の湿式賦形を伴う製造方法、該製造方法により得られた触媒、および該触媒を用いて不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プロピレンを気相接触酸化してアクリロインおよびアクリル酸を製造する際に用いられる触媒や、イソブチレン、TBAまたはMTBEを気相接触酸化してメタアクリロインおよびメタアクリル酸を製造する際に用いられる触媒を製造する際に、触媒前駆体を湿式賦形する方法は公知である。

【0003】このような従来の方法では、湿式賦形体を熱風により乾燥していたが、得られる触媒の性能が十分でなく、より高性能な触媒を製造する方法が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、プロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEを分子状酸素を用いて気相接触酸化し、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を有利に合成できる触媒の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、焼成物を湿式賦形した湿式賦形体をマイクロ波および熱風を併用して乾燥することにより、高性能な触媒が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

2

【0006】すなわち本発明は、プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコールおよびメチル第三級ブチルエーテルを分子状酸素を用いて気相接触酸化し、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる触媒の製造方法において、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む触媒の製造において、触媒成分を含む水性スラリーを乾燥し、次いで焼成し、得られた焼成物を湿式賦形した湿式賦形体をマイクロ波および熱風を併用して乾燥することを特徴とする触媒の製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の方法において製造される触媒は、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含むものであればとくに限定されないが、一般式 $MoaBibFecMgXcYfZgSihOi$ （式中、Mo、Bi、Fe、SiおよびOはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素および酸素を示し、Mはコバルトおよびニッケルからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Xはクロム、鉛、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタルおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Yはリン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム、タングステン、アンチモンおよびチタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Zはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す。a、b、c、d、e、f、g、hおよびiは各元素の原子比を表し、a=1.2の時b=0.01~3、c=0.01~5、d=1~12、e=0~8、f=0~5、g=0.001~2、h=0~20であり、1は前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。）で表される組成のものが好ましい。

【0008】本発明の触媒製造方法において、触媒成分を含む水性スラリーを製造する方法としては、特殊な方法に限定する必要はなく、成分の著しい偏在を伴わない限り、従来からよく知られている沈殿法、酸化物混合法等の種々の方法を用いることができる。触媒成分の原料としては、各触媒元素の酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、アンモニウム塩、ハロゲン化物等を組み合わせ使用することができる。例えば、モリブデンの原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等が使用できる。

【0009】触媒成分を含む水性スラリーを乾燥する方法は特に限定されないが、より高性能な触媒を得るためにはスプレー乾燥機を用いて乾燥することが好ましい。スプレー乾燥により得られる乾燥粉は球状粒子であり、これを用いて湿式賦形することにより、球状粒子に囲まれた空隙が形成され、触媒反応に有効な細孔構造をより多く発現させることができる。スプレー乾燥により得ら

れる球状粒子の平均粒子径は3.0~10.0 μ mが好ましく、特に3.5~9.0 μ mが好ましい。水性スラリーを蒸発乾固法等により乾燥した場合には、塊状の乾燥物が得られる場合があるが、この場合は適宜粉碎して粉体状とすることが好ましい。

【0.010】次いで、このようにして得られた乾燥粉を焼成する。焼成条件としては特に限定はなく、公知の焼成条件を適用することができる。通常、焼成は200~600℃の温度範囲で行われ、焼成時間は目的とする触媒によって適宜選択される。

【0.011】続いて、得られた焼成物に水を添加して湿式賦形する。湿式賦形の方法および形状は特に限定されるものではなく、押出成形機、転動造粒機等の一般的な湿式成形機を用いて、球状、リング状、円柱状、星型状等の任意の形状に賦形することができる。賦形の際に添加する水の量は、触媒焼成物1.00重量部に対して1.5~4.0重量部の範囲が好ましい。この際には、従来公知の添加剤、例えば、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等を必要に応じて添加することもできる。更には、グラファイトやケイソウ土等の無機化合物、ガラス繊維、セラミックファイバーや炭素繊維等の無機ファイバーを添加してもよい。

【0.012】次いで得られた湿式賦形体を乾燥する。乾燥の際にはマイクロ波および熱風を併用して乾燥させることが重要である。一般に、工業用途で加熱に用いられているマイクロ波は、2.450MHz、9.15MHzの2バンドのものであり、装置の入手が容易であることから、このマイクロ波を発生させることが出来る乾燥機の使用が好ましいが、必ずしもこれに限定されるものではない。

【0.013】熱風の温度は、50~200℃が好ましく、特に60~150℃が好ましい。熱風の温度が50℃未満の場合、マイクロ波乾燥中に発生する水蒸気が乾燥室内で結露し、マイクロ波が結露した水に吸収されてしまうためエネルギー効率が低下するので好ましくない。また、熱風の温度が200℃を超えた場合、熱風により外表面の乾燥速度が内部の乾燥速度に比べて相対的に増大するため、湿式賦形体の外表面の細孔が閉塞する恐れがあり好ましくない。

【0.014】マイクロ波および熱風を併用した乾燥時間は、目的とする乾燥賦形体の含水率や乾燥速度等にもよるが、通常10秒~30分間程度である。マイクロ波と熱風は常に併用して使用する必要はなく、例えば、マイクロ波と熱風とを併用して乾燥を開始し、湿式賦形体の含水率が1.5重量%未満に達した時点で熱風だけの乾燥に切り替えるといったことも可能である。

【0.015】従来の熱風だけを用いた乾燥方法では、湿式賦形体の表面から加熱されるため、まず外表面に近い部分の水分が急激に蒸発し、続いて相対的に移動可能な状態にある湿式賦形体内部の微細粒子が外表面付近に移

動して乾燥するため、外表面付近の細孔が閉塞するものと推定される。

【0.016】本発明においては、マイクロ波を照射することにより、湿式賦形体の内部の乾燥速度を外表面の乾燥速度に近づけることで、内部の微細粒子の移動が抑制され、外表面の細孔の閉塞が抑制されたものと推定される。しかしながら、マイクロ波だけを用いて乾燥させると、マイクロ波の照射位置により湿式賦形体に乾燥むらが生じやすく、均一に乾燥させることが困難となるため、熱風を併用して乾燥させる必要がある。

【0.017】このように湿式賦形体を乾燥して得られた乾燥賦形体は、触媒としてそのまま反応に使用してもよいが、再度焼成しても構わない。再度焼成する場合の焼成温度は、通常200~600℃である。

【0.018】本発明の方法により製造された触媒は、プロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEを気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成するために使用される触媒である。具体的には、プロピレンからアクロレインおよびアクリル酸を合成し、イソブチレン、TBAまたはMTBEからメタクロレインおよびメタクリル酸を合成するために使用される触媒である。

【0.019】この触媒を用いて不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を合成する際の反応は、通常固定床反応器で行われる。このときの反応条件は、従来から知られている通常の条件が適用できるが、プロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBE対酸素の好ましいモル比は1:0.5~3である。分子状酸素源としては空気を用いることが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気も用いる。原料ガスは窒素等の不活性ガスで希釈して用いることが好ましく、水蒸気や炭酸ガス等を含んでもよい。

【0.020】反応圧力は常圧から数気圧までがよい。反応温度は200~450℃の範囲で選ぶことができるが、特に250~400℃の範囲が好ましい。また、固定床反応器中において、触媒はシリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリコンカーバイド、セラミックボールやステンレス鋼等の不活性担体で希釈されていてもよい。

【0.021】

【実施例】以下、本発明による触媒の製造例、および得られた触媒を用いた反応例について具体的に説明する。実施例および比較例において「部」は重量部を意味する。反応生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより行った。原料オレフィン、TBAまたはMTBEの反応率（以下、原料の反応率という）、生成する不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の選択率は以下のように定義される。

原料の反応率(%) = $B/A \times 100$

不飽和アルデヒドの選択率(%) = $C/B \times 100$

5

不飽和カルボン酸の選択率(%) = $D/B \times 100$
 ここでAは供給した原料オレフィン、TBAまたはMTBEのモル数、Bは反応した原料オレフィン、TBAまたはMTBEのモル数、Cは生成した不飽和アルデヒドのモル数、Dは生成した不飽和カルボン酸のモル数を示す。

【0022】〔実施例1〕純水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム6、2部、硝酸カリウム1、4部、三酸化アンチモン27、5部および三酸化ビスマス66、0部を加え加熱攪拌した(A液)。別に純水1000部に硝酸第二鉄114、4部、硝酸コバルト288、4部および硝酸亜鉛35、1部を順次加え溶解した(B液)。A液にB液を加え水性スラリーとした後、該水性スラリーをスプレー乾燥機を用いて乾燥球状粒子(平均粒子径72、2 μ m)を得た後、得られた乾燥球状粒子を300℃で1時間焼成を行い触媒焼成物を得た。このようにして得られた触媒焼成物500部に純水160部を混合し、ニーダーにて混練りした後、押出成形して外径5mm、内径2mm、平均長さ5mmのリング状の湿式賦形体を得た。この湿式賦形体500gに対して1kWのマイクロ波(2、450MHz)と100℃の熱風を併用して7分間乾燥を行い乾燥賦形体を得た。この乾燥賦形体を510℃で3時間再度焼成を行い、以下の組成(酸素を除く、以下同じ)の触媒を得た。

$Mo_{0.12}W_{0.1}Bi_{1.2}Fe_{1.2}Sb_{0.8}Co_{0.2}Zn_{0.5}K_{0.06}$

【0023】この触媒をステンレス製反応管に充填し、プロピレン5%、酸素12%、水蒸気10%および窒素73%(容量%)の原料ガスを接触時間3、6秒にて触媒層を通過させ、310℃で反応させた。その結果、プロピレンの反応率99、1%、アクロレインの選択率91、1%、アクリル酸の選択率6、5%であった。

【0024】〔比較例1〕実施例1において、湿式賦形体を1kWのマイクロ波(2、450MHz)だけで7分間乾燥し、熱風を併用しなかった点以外は実施例1と同様にして触媒を製造した。この触媒を用いて実施例1と同じ条件で反応を行った結果、プロピレンの反応率99、0%、アクロレインの選択率90、7%、アクリル酸の選択率6、3%であった。

【0025】〔比較例2〕実施例1において、マイクロ波を使用せず、湿式賦形体を100℃の熱風だけを用いて7分間乾燥したところ、乾燥が不十分であったので100℃の熱風だけを用いてさらに15分間乾燥を行った以外は実施例1と同様にして触媒を製造した。この触媒を用いて実施例1と同じ条件で反応を行った結果、プロピレンの反応率98、9%、アクロレインの選択率90、6%、アクリル酸の選択率6、2%であった。

【0026】〔実施例2〕純水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アン

6

モニウム6、2部、硝酸カリウム1、4部、三酸化アンチモン27、5部および三酸化ビスマス66、0部を加え加熱攪拌した(A液)。別に純水1000部に硝酸第二鉄95、3部、硝酸コバルト267、8部および硝酸亜鉛35、1部を順次加え溶解した(B液)。A液にB液を加え水性スラリーとした後、該水性スラリーをドラムドライヤーを用いて乾燥粒子(平均粒子径40、1 μ m)を得た後、得られた乾燥粒子を300℃で1時間焼成を行い触媒焼成物を得た。このようにして得られた触媒焼成物500部に純水160部を混合し、ニーダーにて混練りした後、押出成形して外径5mm、内径2mm、平均長さ5mmのリング状の湿式賦形体を得た。この湿式賦形体500gに対して1kWのマイクロ波(2、450MHz)と130℃の熱風を併用して6分間乾燥を行い乾燥賦形体を得た。この乾燥賦形体を510℃で3時間再度焼成を行い、以下の組成の触媒を得た。

$Mo_{0.12}W_{0.1}Bi_{1.2}Fe_{1.0}Sb_{0.8}Co_{0.2}Zn_{0.5}K_{0.06}$

【0027】この触媒をステンレス製反応管に充填し、プロピレン5%、酸素12%、水蒸気10%および窒素73%(容量%)の原料ガスを接触時間3、6秒にて触媒層を通過させ、310℃で反応させた。その結果、プロピレンの反応率98、7%、アクロレインの選択率90、7%、アクリル酸の選択率6、3%であった。

【0028】〔比較例3〕実施例2において、湿式賦形体を1kWのマイクロ波(2、450MHz)だけで7分間乾燥し、熱風を併用しなかった点以外は実施例2と同様にして触媒を製造した。この触媒を用いて実施例2と同じ条件で反応を行った結果、プロピレンの反応率98、6%、アクロレインの選択率90、1%、アクリル酸の選択率6、1%であった。

【0029】〔比較例4〕実施例2において、マイクロ波を使用せず、湿式賦形体を130℃の熱風だけを用いて6分間乾燥したところ、乾燥が不十分であったので130℃の熱風だけを用いてさらに15分間乾燥を行った以外は実施例2と同様にして触媒を製造した。この触媒を用いて反応を行った結果、プロピレンの反応率98、4%、アクロレインの選択率90、1%、アクリル酸の選択率6、0%であった。

【0030】〔実施例3〕純水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム6、2部、硝酸セシウム23、0部、三酸化アンチモン27、5部および三酸化ビスマス33、0部を加え加熱攪拌した(A液)。別に純水1000部に硝酸第二鉄190、7部、硝酸ニッケル68、6部、硝酸コバルト446、4部、硝酸鉛39、1部および85%リン酸2、7部を順次加え溶解した(B液)。A液にB液を加え水性スラリーとした後、該水性スラリーをスプレードライヤーを用いて乾燥球状粒子(平均粒子径65、3

7

μm)を得た後、得られた乾燥粒子を 300°C で1時間焼成を行い触媒焼成物を得た。このようにして得られた触媒焼成物500部に純水160部を混合した後、ニーダーにて混練りし、押出成形して外径5mm、内径2mm、平均長さ5mmのリング状の湿式賦形体を得た。この湿式賦形体500gに対して1kWのマイクロ波(2,450MHz)と 100°C の熱風を併用して7分間乾燥を行い乾燥賦形体を得た。この乾燥賦形体を 510°C で3時間再度焼成を行い、以下の組成の触媒を得た。 $\text{Mo}_{0.12}\text{W}_{0.1}\text{Bi}_{0.6}\text{Fe}_{2.7}\text{Sb}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Po}_{0.1}\text{Cs}_{0.5}$

【0031】この触媒をステンレス製反応管に充填し、イソブチレン5%、酸素12%、水蒸気10%および窒素73%(容量%)の原料ガスを接触時間3.6秒にて触媒層を通過させ、 340°C で反応させた。その結果、イソブチレンの反応率97.9%、メタクロレインの選択率89.9%、メタクリル酸の選択率4.0%であった。

【0032】[比較例5]実施例3において、湿式賦形体を1kWのマイクロ波(2,450MHz)だけで7分間乾燥し、熱風を併用しなかった点以外は実施例3と同様にして触媒を製造した。この触媒を用いて実施例3と同じ条件で反応を行った結果、イソブチレンの反応率97.7%、メタクロレインの選択率89.5%、メタクリル酸の選択率3.8%であった。

【0033】[比較例6]実施例3において、マイクロ波を使用せず湿式賦形体を 100°C の熱風だけを用いて7分間乾燥したところ、乾燥が不十分であったので 100°C の熱風だけを用いてさらに15分間乾燥を行った点以外は実施例3と同様にして触媒を製造した。この触媒を用いて実施例3と同じ条件で反応を行った結果、イソブチレンの反応率97.5%、メタクロレインの選択率89.4%、メタクリル酸の選択率3.7%であった。

【0034】[実施例4]純水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム6.2部、硝酸セシウム23.0部、三酸化アンチモン27.5部および三酸化ビスマス33.0部を加え加熱攪拌した(A液)。別に純水1000部に硝酸第二鉄20.9.8部、硝酸ニッケル54.9部、硝酸コバルト44.6.4部および85%リン酸2.7部を順次加え溶解した(B液)。A液にB液を加え水性スラリーした後、該水性スラリーをスプレードライヤーを用いて乾燥球状粒子(平均粒子径 $48.3\mu\text{m}$)を得た後、得られた乾燥粒子を 300°C で1時間焼成を行い触媒焼成物を得た。このようにして得られた触媒焼成物500部に純水160部を混合した後、ニーダーにて粘土状になるまで混合した後、押出成形して外径5mm、内径2mm、平均長さ5mmのリング状の湿式賦形体を得た。こ

8

の湿式賦形体500gに対して1kWのマイクロ波(2,450MHz)と 75°C の熱風を併用して9分間乾燥を行い乾燥賦形体を得た。この乾燥賦形体を 510°C で3時間再度焼成を行い、以下の組成の触媒を得た。 $\text{Mo}_{0.12}\text{W}_{0.1}\text{Bi}_{0.6}\text{Fe}_{2.7}\text{Sb}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.5}\text{Pb}_{0.1}\text{Cs}_{0.5}$

【0035】この触媒をステンレス製反応管に充填し、イソブチレン5%、酸素12%、水蒸気10%および窒素73%(容量%)の原料ガスを接触時間3.6秒にて触媒層を通過させ、 340°C で反応させた。その結果、イソブチレンの反応率97.9%、メタクロレインの選択率89.9%、メタクリル酸の選択率4.1%であった。

【0036】[比較例7]実施例4において、湿式賦形体を1kWのマイクロ波(2,450MHz)だけで9分間乾燥し、熱風を併用しなかった点以外は実施例4と同様にして触媒を製造した。この触媒を用いて実施例4と同じ条件で反応を行った。その結果、イソブチレンの反応率97.6%、メタクロレインの選択率89.6%、メタクリル酸の選択率3.8%であった。

【0037】[比較例8]実施例4において、マイクロ波を使用せず、湿式賦形体を 75°C の熱風だけを用いて9分間乾燥したところ、乾燥が不十分であったので 75°C の熱風だけを用いてさらに15分間乾燥を行った点以外は実施例4と同様にして触媒を製造した。この触媒を用いて実施例4と同じ条件で反応を行った結果、イソブチレンの反応率97.5%、メタクロレインの選択率89.5%、メタクリル酸の選択率3.7%であった。

【0038】[実施例5]実施例3において製造した触媒を用いて、原料のイソブチレンをTBAに変えた以外は実施例3と同じ条件で反応を行った結果、TBAの反応率100%、メタクロレインの選択率88.8%、メタクリル酸の選択率3.1%であった。

【0039】[比較例9]比較例5において製造した触媒を用いて、原料のイソブチレンをTBAに変えた以外は比較例5と同じ条件で反応を行った結果、TBAの反応率100%、メタクロレインの選択率88.3%、メタクリル酸の選択率2.9%であった。

【0040】[比較例10]比較例6において製造した触媒を用いて、原料のイソブチレンをTBAに変えた以外は比較例6と同じ条件で反応を行った結果、TBAの反応率100%、メタクロレインの選択率88.0%、メタクリル酸の選択率2.8%であった。

【0041】

【発明の効果】本発明の方法によれば、プロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEを分子状酸素を用いて気相接触酸化し、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボキシ酸を有利に合成できる触媒が得られる。

(6.)

特開平11-57476

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F.I

C 0 7 C 45/39

C 0 7 C 45/39

47/21

47/21

57/05

57/05

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

(72)発明者 近藤 正英

(72)発明者 黒田 徹

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内